

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09306477 A**

(43) Date of publication of application: **28.11.97**

(51) Int. Cl

**H01M 4/02**

**H01M 4/58**

**H01M 10/40**

(21) Application number: **08114539**

(22) Date of filing: **09.05.96**

(71) Applicant:

**MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor:

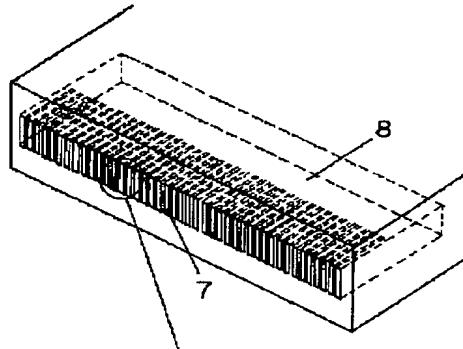
**KOSHINA HIDE  
KITAGAWA MASAKI  
INOUE KAORU  
TAKEUCHI TAKASHI  
OKOCHI MASAYA**

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To hold high capacity despite of efficiency discharge and reduce the cost by orientating a hexagonal surface of a particle of a scaly black lead for a negative electrode or a material coated with a carbon material having crystallinity lower than the black lead, in relation to a positive electrode by a prescribed angle.

**SOLUTION:** A hexagonal surface of a carbon of scaly black lead used for a negative carbon material possible of occlusion/emission of lithium is orientated to an opposed positive electrode vertically or  $\pm 45^\circ$  from the vertical. It is all right that a material coated with a carbon material having crystallinity lower than the black lead is used as substitute for the scaly black lead. The particle side part, where the lithium ion can be inserted/released, is thus oriented in the counter electrode side so that a shielding rate by other particles is reduced and the route length of the lithium ion can be shortened. A particle having the ratio T/D of the particle side part T to the mean particle size D, 1/3 or less is preferable. For example, when a negative electrode mix paste is squeezed out from the tip projecting port 7 of a rectangular coated nozzle of a coater, the plane side of the particles is aligned in parallel by projecting pressure so as to be oriented.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-306477

(43)公開日 平成9年(1997)11月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 4/02  
4/58  
10/40

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 01 M 4/02  
4/58  
10/40

技術表示箇所  
D  
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-114539

(22)出願日

平成8年(1996)5月9日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 越名秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 北川雅規

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 井上薰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本智之 (外1名)

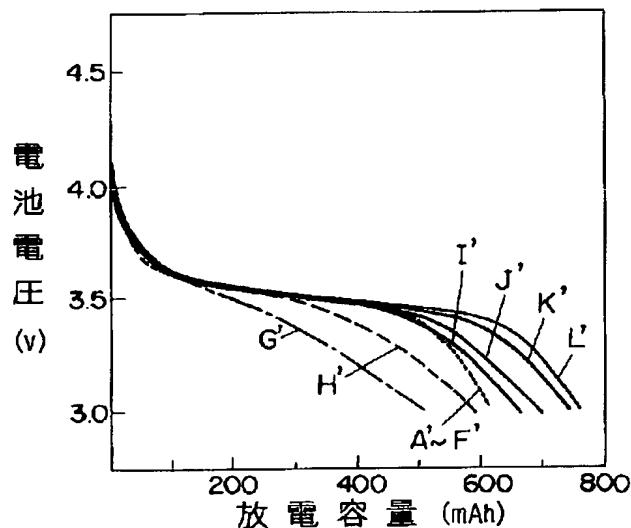
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 鱗片状黒鉛粒子は粒子配向しやすいため、非水電解液二次電池の電流負荷特性が低くなっていた。

【解決手段】 ペースト粘度を低く、塗着ノズルの形状を整えることにより、正極に対向する負極面に黒鉛粒子の反応面を向ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】再充電可能な正極とセパレータを介してリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材を主成分とする負極の極板群を備え、非水電解液を用いる非水電解液二次電池において、負極炭素材が鱗片状黒鉛もしくは鱗片状黒鉛の表面に黒鉛よりも結晶化度が低い炭素材を被覆しているものからなり、負極はこれらの鱗片状黒鉛粒子の炭素の六角平面が、対向している正極に対して垂直もしくは垂直から±45度の角度以内で粒子配向している非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池の、とくにその高エネルギー密度化及び充放電特性の向上に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より非水電解液二次電池では正極活物質にコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )、二硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ )、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、五酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )などの遷移金属硫化物、もしくは酸化物が用いられている。一方、負極活物質には金属リチウム、リチウムーアルミニウム合金やリチウムーウッド合金などの金属材料とともに近年ではリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な非金属性材料、例えば天然黒鉛、人造黒鉛やこれらより結晶化度の低い非晶質カーボンなどの炭素材料が用いられている。さらに、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な新規な非金属性材料として、酸化鉄 ( $\text{FeO}_2$ 等)、酸化タンゲステン ( $\text{WO}_3$ )などの金属化合物、あるいは各種の無機層状化合物 ( $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{C}_6\text{N}$ 等)、高分子化合物 (ポリチオフェン、ポリアセチレン等)などの負極活物質が提案されている。

【0003】また、電解液にはリチウム塩を溶解したプロピレンカーボネイト (PC)、エチレンカーボネイト (EC)、ガムマブチロラクトン (GBL)、ジエチルカーボネイト (DEC)、2-メチルテトラヒドロフラン (MTHF) などがよく使われている。

【0004】近年、これらの正・負極及び電解液を用いた非水電解液二次電池の中で放電平均電圧が約3.6Vの高電圧を示し高エネルギー密度を有する電池系が各種電子機器用電源として注目を集めている。これらの電池系の正極活物質には  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム複合酸化物が用いられており、負極活物質には黒鉛質や非晶質の炭素材料が用いられている。

【0005】しかし、非晶質炭素材を負極に用いた電池の放電電圧曲線は黒鉛質炭素材を負極とした場合よりも斜めになり、ポータブル電子機器などのモータードラ

イブ用電源や定出力時には向かない。

【0006】黒鉛質炭素材は電池電圧を高電圧で維持することができるが、その結晶配列や形状により負極板としたときの特性が変化する。特に充放電の電流の大きさに影響がある。例えば、メソフェーズ小球体や、メソフェーズ繊維を黒鉛化したものは黒鉛構造の配列を中心点配向し、粒子表面全体にリチウムイオンが挿入・脱離できる炭素六角平面の端面が出ているため、非常に電池の充放電電流が取れやすい。しかしながら、これらの材

10 料は高価であり、かつ点配向であるため、結晶中乱層構造をもつたためその分の容量ロスがあり、非常に結晶が発達している天然黒鉛と比較すると20%ほどリチウムイオンが入る容量が少ない。一方、安価な材料の天然黒鉛や人造黒鉛はほとんどの形が粉碎により鱗片状である。鱗片状粒子は平面部と側面部からなり、平面部は炭素六角網からなり、結晶配列は平面部と並行に配列している。リチウムイオンの挿入・脱離が可能なのは鱗片状粒子の側面部のみである。かつ極板にしたときには従来の負極合剤ペーストをドクターブレード法で金属芯材に塗20 工した場合など、芯材にペーストが接するところで芯材に並行に粒子の平面部が配向してしまうため、芯材上の粒子の平面部が対極に向かい合ってしまう。従って、電流自体が取り出せにくい粒子形状であり、かつ極板となる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記従来例にも示したように、安価でかつリチウムイオンの挿入・脱離できる容量の大きな天然黒鉛や人造黒鉛はリチウムイオン電池の負極炭素材として有望な材料であるが、天然黒鉛や人造黒鉛はほとんどの形が粉碎により鱗片状である。鱗片状粒子は平面部と側面部からなり、平面部は炭素六角網からなり、結晶配列は平面部と並行に配列している。リチウムイオンの挿入・脱離が可能なのは鱗片状粒子の側面部のみであり、かつ極板にしたときには粒子平面部が対極に向きやすい形状である。従って、電流自体が取り出せにくい粒子形状であり、かつ極板となる。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は鱗片状の天然黒鉛や人造黒鉛粒子を負極として用いる非水電解液二次電池における上記課題を解決するため、負極炭素材が鱗片状黒鉛もしくは鱗片状黒鉛の表面に黒鉛よりも結晶化度が低い炭素材を被覆しているものからなり、これらの鱗片状黒鉛の炭素の六角平面が、対向している正極に対して垂直もしくは垂直から±45度の角度以内であるよう40 に粒子配向された極板を負極として用いるものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、安価でかつリチウムイオンの挿入・脱離できる容量の大きい天然黒鉛や人造黒鉛を使うことができ、従来の非晶質炭素材やメソフェーズ小球体黒鉛化物、メソフェーズ繊維黒鉛化物の負極

を用いる電池に対して、より安価に、かつより高容量の非水電解液二次電池を提供することができる。

### 【0010】

#### 【実施例】

(実施例1) 本発明のリチウム二次電池の負極を作製するため、図1のような負極合剤ペースト塗工機を用いた。負極合剤ペーストは負極合剤ペースタンク3からポンプ2で吸い上げられるとともに加圧され、焼き入れ鉄製塗着ノズル1から負極芯材の銅箔フープ4上の片面に塗着され、乾燥炉6でペーストを脱水乾燥したものが負極塗着済みフープ5として巻き取られる。片面に塗着したフープは再度4に取り付けられ塗着していない芯材面に上記同様に塗着され両面塗着の負極となる。

【0011】図1の負極合剤ペースト塗工機の塗着ノズル1の拡大図を図2に示す。ノズル1の先端突出口7は長方形であり、ノズルの内部のペースト溜め8から負極ペーストを先端突出口7から押し出す仕組みになっている。ノズルの内部から負極ペーストを押し出すとき、突出圧力で長方形の突出口の長辺側に負極合剤ペースト中の鱗片状粒子の炭素六角平面側が並行に整列するような仕組みになっている。

【0012】負極合剤ペーストは鱗片状黒鉛粒子としてここではロンザ社製KS15(平均粒径6μm)の100重量部に対して3重量部のスチレンブタジエンゴムと1重量部のカルボキシメチルセルロース(CMC)、ペ\*

角度θ 炭素材	角度θ					
	0度	30度	45度	60度	75度	90度
MCMC	A	B	C	D	E	F
KS15	G	H	I	J	K	L

【0016】(実施例3) 実施例1及び実施例2で作製した負極板を用いて円筒形電池を試作した。図3はその円筒形電池の縦断面図である。電池サイズは直径が17mm、高さが50mmである。

【0017】負極板1はポリエチレン製セパレータ2を介して正極板3と渦巻き状に捲回してあり、ニッケル製負極リード4によりニッケルメッキした鉄製ケース5底面に溶着固定されている。正極板3も同様にアルミニウム製正極リード7により正極端子8に接続されている。

【0018】正極はコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)100重量部に対して、カーボンブラック3重量部、4フッ化エチレン樹脂(PTFE)7重量部の組成である。正極の寸法は幅38mm、長さ350mm、厚みはAからLの負極板とセパレータとを実際に捲回し、電池ケースに挿入できる極板厚みにした。

【0019】電解液は六フッ化磷酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を1モル/リットルの濃度で有機溶媒エチレンカーポネート(EC)とジメチルカーポネート(DMC)の体積比率1:3の混合溶媒に溶解したものを用いた。

\*一ストの含水率は30%とした。比較のために鱗片状黒鉛粒子の代わりにメソフェーズ黒鉛小球体(大阪ガス社製MCMC, 平均粒径6μm、黒鉛化2800°C)を用いた負極合剤ペーストも上記と同様の成分組成で作製した。

【0013】塗着厚みは長方形のペースト突出口の長辺の長さで調整し、乾燥後の片面の合剤厚みが100μmになった。鱗片状や球状などの形状によらず黒鉛粒子の含有密度は単位体積当たりほぼ1.4g/ccになって10いた。なお、乾燥炉6の乾燥温度は140°Cとしていた。

【0014】(実施例2) 図1の負極合剤ペースト塗工機を用いたが、図2に示すノズル先端の突出口の形状をノズルの底辺に対して角度θを30°、45°、60°、75°の平行四辺形としたノズルを作製し、実施例1と同様に鱗片状黒鉛粒子、メソフェーズ黒鉛小球体の負極合剤ペーストを塗着した。また角度θを0度として突出口の格子を取り去ったノズルを用いての塗着も行った。なお鱗片状黒鉛粒子合剤ペーストの塗着乾燥後の負極合剤断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、鱗片状粒子の角度はほぼ設定したノズル突出口の平行四辺形の角度と同様であった。以上の実施例1及び実施例2を下記の(表1)にまとめ、それぞれ極板の記号を付した。

### 【0015】

【表1】

※【0020】実施例1および実施例2の負極AからFはMCMCの容量300mAh/gとなるように幅40mm、長さ400mm、厚み0.21mmに調整されている。また実施例1および実施例2の負極GからLはKS15の容量340mAh/gとなるように幅40mm、長さ400mm、厚み0.17mmに調整されている。

【0021】これら種々の負極を用いた電池の符号を負極の符号と同様にそれぞれA'からL'とした。これら40 A'からL'の電池の充電条件は4.1Vの定電圧・定電流(最大電流500mA)とし、2時間充電した。放電は本発明の効果を見るために電池容量約700mAhに対し、1.4Aの電流とし、電池電圧が3Vになるまで電流を流した。その結果を図4に示した。ちなみに放電レート特性に依存しない低い電流100mAで放電した場合、すなわち電池の公称容量は電池A'～F'が700mAh、電池G'～L'は850mAhであった。

【0022】図4中、負極炭素材にMCMCを用い、塗着時の突出口形状の平行四辺形の角度が0から90度のA'～F'はその角度によらず放電電圧曲線の変化が見

られず良好な放電特性を示した。一方、鱗片状黒鉛粒子のKS15を用いたものは塗着時の突出口形状の平行四辺形の角度を変えたG'～L'で非常に放電特性が変化することがわかった。ちなみに本発明としているのは放電特性がMCMBと同様の放電曲線形状を示し、電池の放電容量の大きいI'～L'である。これらの電池G'～L'の放電特性が変化するのは、前述しているように鱗片状黒鉛粒子の六角炭素網平面が対極の正極に対し平行に近い角度であるG'、H'ではリチウムイオンの挿入・脱離する鱗片側面部が他の鱗片状粒子によりリチウムイオンの流れを遮蔽されているためと考えられる。言い換えると、対極からリチウムイオンが移動する時の経路の長さが他の粒子の鱗片状の形状のため長くなってしまっているためである。ところが同じ鱗片状黒鉛粒子を用いた電池I'～L'では粒子自体の反応面である鱗片状側面部が対極側に配向しているため、他の鱗片状黒鉛粒子の遮蔽度が少なく、リチウムイオンの経路長が短くなった効果であると考えている。

【0023】同様な形状である天然黒鉛粒子、KS以外の人造黒鉛粒子や鱗片状黒鉛粒子の表面に黒鉛よりも結晶化度が低い炭素材を被覆しているものについても同様な効果が得られる。これらの粒子形状の傾向から粒度分布で測定された平均粒径Dと電子顕微鏡で得られた粒子側面部（粒子厚み）Tの比T/Dが1/3以下のもので効果が得られることがわかった。

【0024】比較例のMCMBはリチウムイオンの挿入・脱離する反応面がほぼ全面に配列している結晶配列をしているため、かつ粒子形状が球または塊状であるため、このような極板にしたときの粒子配向が見られず、電池容量の90%の放電が可能である。しかしながら、炭素材自体のリチウムイオンの挿入・脱離の容量が鱗片\*

\* 状黒鉛粒子例えば天然黒鉛（NG-7）やKSよりも10～20%小さく、高価である。

#### 【0025】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明は負極炭素材が粒度分布で測定された平均粒径Dと電子顕微鏡で得られた粒子側面部（粒子厚み）Tの比T/Dが1/3以下の鱗片状黒鉛もしくは鱗片状黒鉛の表面に黒鉛よりも結晶化度が低い炭素材を被覆している粒子であり、それらの鱗片状黒鉛粒子の炭素の六角平面が対向

10 している正極に対して垂直もしくは垂直から±45度の角度以内で粒子配向させた負極を用いた非水電解液二次電池は高率放電においても高容量を維持し、かつ従来よりも安価に製造することができ、工業的価値の高いものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】負極合剤ペースト塗工機の概略図

【図2】塗着ノズルの拡大図

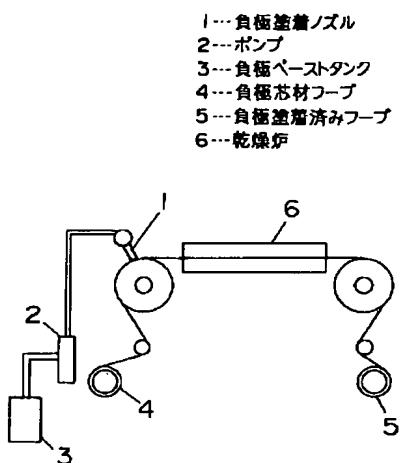
【図3】電池縦断面図

【図4】電池の放電曲線を示す図

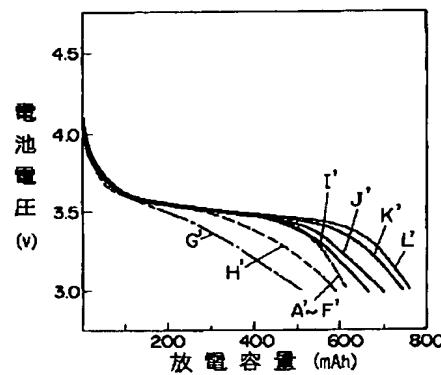
#### 【符号の説明】

- 1 塗着ノズル
- 2 ポンプ
- 3 ペーストタンク
- 4 負極芯材フープ
- 5 負極塗着済みフープ
- 6 乾燥炉
- 7 負極ペースト突出口
- 8 負極ペースト溜め
- 9 負極板
- 10 セパレータ
- 11 正極板

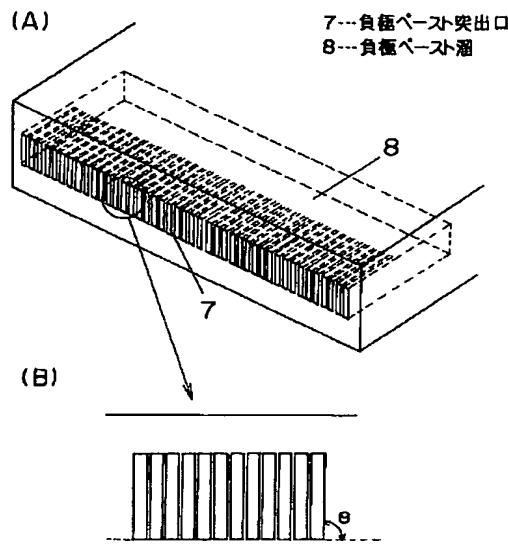
【図1】



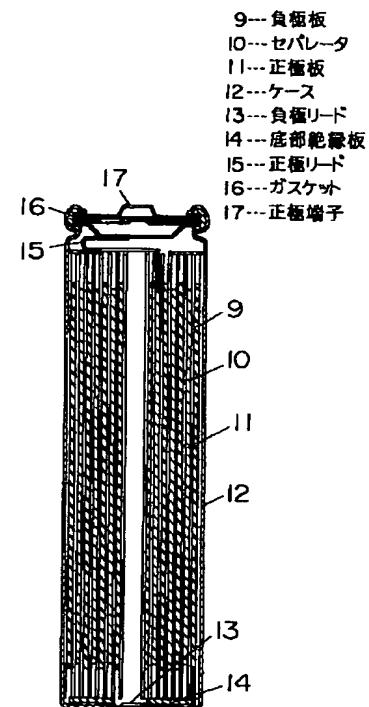
【図4】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 崇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 大河内 正也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内